云南植物研究 2001，**23**（3）：363～367
Acta Botanica Yunnanica

丽江产紫萼香茶菜中一新二萜甙

梅双喜，邓运鑫*，**彭丽艳，杨辉，林中文，孙汉董****
（中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室，云南 昆明 650204）

摘要：从丽江产紫萼香茶菜（*Isodon forrestii*（Diels）Kudo）中分离得到 7 个化合物，经波谱方法鉴定了它们的结构，其中化合物 1 为新的二萜甙，命名为 Abieforrestin；已知化合物分别为：腺花素（Adenanthin），显脉香茶菜素（Nervosanin），乌苏酸（Ursolic acid），2α－羟基乌苏酸（2（－Hydroxy－ursolic acid），β－谷甾醇（β－Sitoserol）及 胡萝卜甙（Daucosterol）。

关键词：紫萼香茶菜；Abieforrestin；**二萜甙；松香烷类二萜**
中图分类号：Q 946　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**0253－2700(2001)03－0363－05

A New Diterpene Glycoside from *Isodon forrestii* in Lijiang

MEI Shuang－Xi，DEN Yun－Xin**，PENG Li－Yan，YANG Hui，
LIN Zhong－Wen，SUN Han－Dong*
（*Laboratory of Phytochemistry*，*Kunming Institute of Botany*，*Chinese Academy of Science*，Kunming 650204，China）

Abstract：A new abeo－abietane diterpene glycoside，named abieforrestin（1），together with six known compounds，adenanthin，nervosanin，ursolic acid，2α－hydroxy－ursolic acid，β－sitoserol and daucosterol，were isolated from *Isodon forrestii*（Diels）Kudo. Their structures were identified by spectral methods.

Key words：*Isodon forrestii*；Abieforrestin；Diterpene glycoside；Abeo－abietanoid

紫萼香茶菜（*Isodon forrestii*（Diels）Kudo），其化学成分已有报道（Xu 等，1993），主要为对映－贝壳杉烷类二萜（ent－kaurane）。考虑到不同产地的同一种植物其次生代谢产物可能有差异，我们对采自云南丽江地区的该种植物进行了化学成分的提取、分离和鉴定。从 70％ 的丙酮提取物中，共分离了 7 个化合物，利用波谱技术及与标准品对照等方法鉴定了它们的结构，其中化合物 1 为新的二萜甙，命名为 Abieforrestin；6 个已知化合物分别为：腺花素（Adenanthin）（Xu 等，1987），显脉香茶菜素（Nervosanin）（Sun 等，1992），乌苏酸（Ursolic acid）（秦崇秋等，1984），2α－羟基乌苏酸（2α－Hydroxy－ursolic acid）（Bandaranayabe 等，1975），β－谷甾醇（β－Sitoserol）（杨辉等，1997）和胡萝卜甙（Daucosterol）（杨辉等，1997）. 我们从丽江产该种植物中所得到的化学成分跟文献报道的有很大差别，这说明不同产地的同一种植物，由于气候和水土等条件的不同，其次生代谢产物很可能有

---

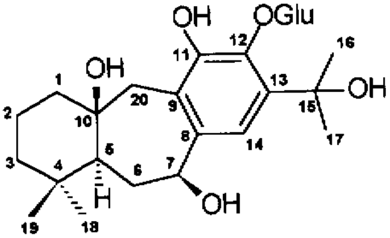
* 贵阳医学院 2000 届毕业实习生

** 通讯联系人

收稿日期：2000－10－09，2000－12－28 接受发表

作者简介：梅双喜（1969－）男，甘肃人，博士，主要从事植物化学的研究。

差异．本文报道化合物 1 的结构鉴定．



1

化合物 1，无色胶状固体，$C_{26}H_{40}O_{10}$，UV 光谱 282.5，218.5，206 nm 以及 IR 光谱 1643，1587 cm^{-1}吸收峰显示该化合物结构中有苯环存在；^1H 和^{13}C NMR 谱（表 1）中有明显的 β－D－葡萄糖基信号；从 DEPT 谱中显示，甙元部分有 4 个甲基（δ 31.9，31.6，31.4，22.1），5 个亚甲基（δ 42.7，42.3，40.7，35.6，19.1），2 个次甲基（δ 73.0，55.8），3 个季碳（δ 72.3，70.3，34.5）及 1 个五取代（包括 2 个含氧取代基）的苯环信号（δ 149.9，144.5，142.8，139.3，122.2，112.0）；以上波谱数据说明化合物 1 的甙元部分很可能为一松香烷类二萜，且其 C 环为苯环（Miyase 等，1977）．$^1H-^1H$ COSY 谱中的相关关系显示该化合物结构中有 $-CH_2CH_2CH_2-$（C－1～C－3）及 $-CHCH_2CH-$（C－5～C－7）2 个片断．其 HMBC 谱中，1 个亚甲基（20－H_2）上的 2 个氢（δ 3.87，2.26）与 C－1，C－5，C－8，C－9，C－10 及 C－11 有相关关系，说明化合物 1 的 C－20 同时与 C－9 及 C－10 相连，则 B 环由于 20－Me 的移位而扩环为七元环（Kelecom A，1983）；葡萄糖的 1 位氢（δ 5.33）与甙元的 C－12 的相关关系，确定了 β－D－葡萄糖的 1 位与甙元的 12 位相连；另外，δ_H 5.26（1H，d，H－7）与 C－5，C－9，C－14，16（17）－Me，H－14 与 δ_C 72.3（s，C－15），以及 H－5α，H－6，H－20 与 δ_C 70.3（s，C－10）的相关关系，证明了甙元的 C－7，C－10 及 C－15 位都连有羟基。其 ROESY 谱显示 H－7 与 H－5α 及 H－20α，H－1β 与 H－20β，H－1α 与 H－20β 均有相关关系，说明 C－7 及 C－10 位的羟基为 β 取向。至此，化合物 1 被确定

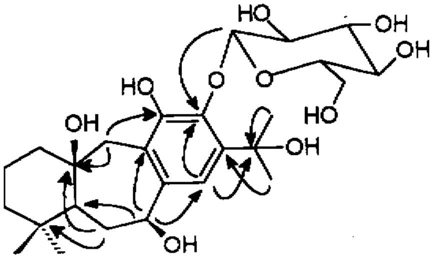


图 1　化合物 1 的 HMBC 谱中主要的相关关系

Fig.1　Selected HMBC correlations of compound 1

为 9（10→20）– abeo – 7β，10β，11，15 – tetrahydroxy – 8，11，13 – abietatrien – 12 – O – β – D – glucopyranoside.

表 1　化合物 1 的 NMR 谱数据（^{1}H NMR 500 MHz，^{13}C NMR 100.6 MHz，C_5D_5N）

Table 1　NMR data of compound 1

No.	C	No.	C	No.	H（J in Hz）	No.	H（J in Hz）
1	42.3 t	14	112.0 d	1α	1.53 m	18	0.96 s
2	19.1 t	15	72.3 s	1α	1.96 m	19	1.14 s
3	42.7 t	16	31.6 q	2α	1.32 m	20α	2.62 d，14.1
4	34.5 s	17	31.4 q	2β	2.11 m	20β	3.87 d，14.1
5	55.8 d	18	31.9 q	3α	1.24 m	1′	5.33 d，8.1
6	35.6 t	19	22.1 q	3β	1.40 m	2′	4.30 overlap
7	73.0 d	20	40.7 t	5α	1.60 d，10.1	3′	4.19 t，9.0
8	144.5 s	1′	106.5 d	6α	2.34 m	4′	4.30 overlap
9	122.2 s	2′	75.2 d	6β	2.44 m	5′	3.80 m
10	70.3 s	3′	78.1 d	7α	5.26 d，9.7	6′a	4.44 dd，9.9，1.7
11	149.9 s	4′	70.9 d	14	8.03 s	6′b	4.33 overlap
12	142.8 s	5′	79.2 d	16	1.92 s		
13	139.3 s	6′	61.9 t	17	2.00 s		

实验部分

熔点由显微熔点测定仪 XRC – 1 型测定（温度未经校正）。红外光谱（IR）用 Perkin – Elmer 577 红外光谱仪测定，KBr 压片．紫外光谱（UV）由 UV – 210 A 紫外光谱仪测定（无水乙醇、甲醇作溶剂）。质谱（MS）用 Auto – Spec 3000 质谱仪，采用 EI – MS（70 eV）以及 FAB 技术测定。核磁共振谱（^{1}H NMR，^{13}C NMR，DEPT）用 Brucker Am – 400 MHz 超导核磁共振仪测定，HMBC，HMQC，1H – 1H COSY，ROESY 等二维谱由 Brucker DRX – 500 MHz 超导核磁共振仪测定，$CDCl_3$，CD_3OD，C_5D_5N 作溶剂，TMS 内标；化学位移 δ，偶合常数 J，单位 Hz。植物样品于 1995 年 8 月采自云南丽江地区，由昆明植物所林中文教授鉴定，其标本保存于昆明植物研究所植物化学开放研究实验室。

紫萼香茶菜地上部分干燥粉末 3.0 kg，用 70% 的丙酮室温下浸泡 3 次，每次 2 d，减压回收丙酮，母液分别用乙醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取，得乙醚部分 Fr.1：68.0 g，乙酸乙酯部分 Fr.2：22.3 g，正丁醇部分 Fr.3：50.0 g。

Fr.1（68.0 g），拌 200～300 目硅胶 80 g，荫干后进行干柱层析（200～300 目硅胶 200 g），氯仿/丙酮（1∶0 – 0∶1）梯度洗脱，合并相同组分，得 6 个部分：Ⅰ – Ⅵ．Ⅰ（8.8 g）为氯仿/丙酮（1∶0）部分，呈黑色粘稠物，未进一步分离。Ⅱ（5.5 g）为氯仿/丙酮（50：:1）部分，有针状结晶析出，过滤后得 β – 谷甾醇（250 mg）．Ⅲ（5.6 g）为氯仿/丙酮（30∶1）部分，以氯仿/甲醇（120∶1）为洗脱剂进行硅胶柱层析，反复纯化得腺花素（37 mg）。Ⅳ（3.8 g）为氯仿/丙酮（20∶1）部分，氯仿/丙酮（50∶1）为洗脱剂反复柱层析，得显脉香

茶菜素（50 mg）。

Fr .2（22.3 g），拌200～300目硅胶30 g，氯仿/甲醇（60∶1－0∶1）梯度洗脱，最后得5个组分：A－E. B（1.2 g），氯仿/异丙醇（50∶1）为洗脱剂进行硅胶柱层析，PTLC纯化（氯仿/甲醇50∶1）得乌苏酸（27 mg）和2α－羟基乌苏酸（30 mg）。C（1.1 g），氯仿/甲醇10∶1洗脱进行柱层析，纯化得胡萝卜甙（80 mg）。D（1.1 g），氯仿/异丙醇（5∶1）为洗脱剂反复柱层析，得化合物1（33 mg）。

Isodoforrestin（1），白色固体，负离子HRFAB（found 511.2526，calc. 511.2526）给出其分子式$C_{26}H_{40}O_{10}$；$[\alpha]_D^{24.7}$ －24.05°（c＝0.29，CH_3OH）；UVλ_{max}^{MeOH}nm：282.5，218.5，206；IR ν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3391，1643，1587，1302，1217，1160，1061；^{1}H，^{13}C NMR谱数据见表1；负离子FAB－MS：511〔M－1〕$^+$（100），EI－MS m/z（%）：350〔M－162〕（3），332（10），314（100），299（31），191（23），115（17），77（14）.

腺花素（Adenanthin），无色针状结晶，$C_{26}H_{34}O_9$；$[\alpha]_D^{13}$ －76°（c＝0.25，$CHCl_3$）；UVλ_{max}^{MeOH}nm：231；IR（Nujol）ν_{max}cm^{-1}：3475，1743，1724，1645，1257，1217，1030；^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$）：δ5.85 and 5.25（each 1H，br s，17－H_2），5.59（1H，d，J＝4.6 Hz，11α－H），5.35（1H，dd，J＝11.1 and 4.8 Hz，1β－H），4.88（1H，s，7α－H），3.75（1H，s，5β－H），3.41（1H，br s，3α－H），3.07（1H，br s，13α－H），2.63（1H，br s，9β－H），1.30（3H，s，18－CH_3），1.27（3H，s，20－CH_3），0.90（3H，s，19－CH_3），2.27，2.10，1.84（each 3H，s，3×OAc）；^{13}C NMR（100.6 MHz，$CDCl_3$）：δ205.9（s，15－C），201.4（s，6－C），149.8（s，16－C），114.1（t，17－C），80.2（d，1－C），78.7（d，7－C），75.9（d，3－C），68.8（d，11－C），54.8（d，9－C），53.1（s，8－C），51.0（d，5－C），49.6（s，10－C），38.3（t，12－C），36.6（s，4－C），36.3（d，13－C），34.1（t，14－C），32.0（t，2－C），26.5（q，18－C），22.6（q，19－C），15.4（q，20－C），OAc：170.5 s，169.9 s，169.6 s，21.9 q，21.4 q，21.4 q；EI－MS m/z（%）：490〔M〕$^+$（18），430〔M－60〕（8），388（80），370〔M－2×60〕（29），328（93），310〔M－3×60〕（32），298（50），180（31），83（100）.

显脉香茶菜素（Nervosanin），无色针状结晶，$C_{28}H_{38}O_{10}$；$[\alpha]_D^{20}$ ＋37°（c＝0.54，C_5D_5N）；IR ν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3610，1750，1740，1720，1660，1370，1270，1220，1060，1035；^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$）：δ5.57（1H，dd，J＝2.4 and 2.2 Hz，15α－H），5.51（1H，d，J＝4.4 Hz，11α－H），5.39（1H，dd，J＝5.3 and 10.7 Hz，1β－H），4.96 and 4.83（each 1H，each d，J＝2.2 and 2.4 Hz，17－H_2），4.33（1H，s，7α－H），3.39（1H，s，5β－H），3.38（1H，br s，3α－H），2.75（1H，s，9β－H），2.70（1H，br s，13α－H），1.36（3H，s，18－CH_3），1.25（3H，s，19－CH_3），0.86（3H，s，20－CH_3），2.23，2.11，2.10，1.89（each 3H，s，4×OAc）；^{13}C NMR（100.6 MHz，$CDCl_3$）：δ206.7（s，6－C），151.2（s，16－C），107.4（t，17－C），86.6（d，15－C），79.4（d，1－C），78.8（d，7－C），75.9（d，3－C），68.4（d，11－C），51.0（s，8－C），50.2（d，9－C），50.0（d，5－C），49.0（s，10－C），39.7（t，12－C），38.1（d，13－C），36.5（s，4－C），34.3（t，14－C），32.2（t，2－C），26.5（q，18－C），22.7（q，19－C），14.7（q，20－C），OAc：170.7 s，170.5 s，169.9 s，169.6 s，21.9 q，21.6 q，21.5 q，20.6 q；EI－MS m/z（%）：534〔M〕$^+$（2），474〔M－60〕（18），414〔M－2×60〕（23），372（92），354〔M－

3×60〕（46），312（100），294〔M – 4×60〕（34），83（75）．

乌苏酸（Ursolic acid），白色无定型粉末，$C_{30}H_{48}O_3$；IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3430，2955，2920，2880，1690，1380，1030，1025；^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$）：δ 5.49（1H，br s，12 – H），3.48（1H，t，J = 7.6 Hz，3α – H），2.62（1H，d，J = 11.4 Hz，18β – H）；EI – MS m/z（%）：456〔M〕$^+$（19），438（5），423（3），248（100），203（62），189（34），133（60）。

2α – 羟基乌苏酸（2α – Hydroxy – ursolic acid），白色无定型粉末，$C_{30}H_{48}O_4$；IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3440，2950，2925，2890，1705，1375，1045，1010；^{1}H NMR（400 MHz，C_5D_5N）：δ 5.45（1H，br s，12 – H），4.08（1H，m，2β – H），3.52（1H，d，J = 8.8 Hz，3α – H），2.63（1H，d，J = 10.6 Hz，18β – H）；EI – MS m/z（%）：472〔M〕$^+$（2），454（6），248（100），203（48），189（29），147（20）．

β – 谷甾醇（β – Sitosterol），无色针状结晶，$C_{29}H_{50}O$；〔α〕$_D^{25.2}$ – 35.8°（c = 0.60，$CHCl_3$）；IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3400，2950，2930，1650，1370，1049，1015；^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$）：δ 5.30（1H，br d，J = 5.3 Hz，6 – H），3.46（1H，m，3α – H）；EI – MS m/z（%）：414〔M〕$^+$（100），396（43），381（30），303（44），213（36），145（43）．

胡萝卜甙（Daucosterol），白色无定型粉末，$C_{35}H_{60}O_6$；〔α〕$_D^{25.2}$ – 38.9°（c = 0.20，C_5H_5N）；IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3394，2927，2855，1620，1464，1378，1168，1073，1024；^{1}H NMR（400 MHz，C_5D_5N）：δ 5.34（1H，br d，J = 4.8 Hz，6 – H），3.98（1H，m，3α – H），5.06（1H，d，J = 7.7 Hz，1′ – H）；**负离子** FAB – MS：576〔M〕$^+$，EI – MS m/s（%）：414〔M – 162〕（5），396（100），382（27），231（10），187（7），147（24）．

〔参考文献〕

杨辉，谢金伦，孙汉董，1997．**云木香化学成分研究**Ⅱ〔J〕．**云南植物研究，19**（1）：92—96

秦崇秋，刘晨江，孙汉董等，1984．**鲁山冬凌草素的研究**〔J〕．**云南植物研究，6**（3）：333—337

Bandaranayabe W M，*et al*，1975．Terpenes of diterocarpus and *Doona* species〔J〕．*Phytochemistry*，**14**：2043—2048

Kelecom A，1983．Isolation，structure determination，and absolute configuration of barbatusol，a new bioactive diterpene with a rearranged abietane skeleton from the Labiate *Coleus barbatus*〔J〕．*Tetrahedron*，**39**（21）：3603—3608

Miyase T，Ruedi P，Eugster C H，*et al*，1977．Diterpenoids drusenfarbstoffe aus Labiaten，Coleone U，V，wund 14 – O – formyl – coleon – V，sowie 2，Royleanone aus plectranthus murianthus Brig；cis – und trans – A/B – 6，7 – dioxo – royleanon〔J〕．*Helv Chem Acta*，**60**：2770—2779

Sun H D，Niu F T，*et al*，1992．Diterpenoids from *Rabdosia nervosa*〔J〕．*Phytochemistry*，**31**（2）：695—696

Xu Y L，Kubo I，*et al*，1993．Diterpenoids from *Rabdosia forrestii*〔J〕．*Phytochemistry*，**34**（2）：461—465

Xu Y L，Sun H D，Wang D Z，1987．Structure of adenanthin〔J〕．*Tetrahedron Letters*，**28**（5）：499—502